

NEAR ULTRAVIOLET OR ULTRAVIOLET REGION LIGHT-EMISSION ELEMENT

Patent number: JP9202878
Publication date: 1997-08-05
Inventor: SUZUKI HIROYUKI
Applicant: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
Classification:
- international: C09K11/06; H05B33/14
- european:
Application number: JP19960030119 19960125
Priority number(s):

Abstract of JP9202878

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a near-ultraviolet or ultraviolet region light emission element which has a specific light emission layer between a positive hole charging electrode and an electron charging electrode to manifest the light emission of the wavelength region of near-ultraviolet or ultraviolet rays which has been difficult by conventional emission elements without adverse effect on the transport properties of the injected carriers and is useful in the field of image recording and picture recording reproduction.

SOLUTION: An emission layer formed with a polysilane, for example, of the formula (R1 and R2 are each an alkyl, for example, a 1-12C alkyl or an aryl such as phenyl or a cycloalkyl such as cyclohexyl or a substituted aryl, for example, p-methoxyphenyl, p-n-butylphenyl, p-n-butoxyphenyl; n>=1) is provided between a positive hole charging electrode and an electron charging electrode. This emission layer is formed on the positive hole charging electrode usually in a thickness of 50-300nm, particularly 50-150nm thick, by the spin coating, doctor blade coating or dip coating.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Family list

1 family member for:

JP9202878

Derived from 1 application.

[Back to JP920](#)

1 NEAR ULTRAVIOLET OR ULTRAVIOLET REGION LIGHT-EMISSION ELEMENT

Publication Info: **JP9202878 A** - 1997-08-05

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-202878

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9636-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-30119

(22) 出願日 平成8年(1996)1月25日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 鈴木 博之

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 近紫外・紫外波長帯発光素子

(57) 【要約】

【課題】 近紫外、又は紫外波長帯の発光を呈する小型発光素子を提供する。

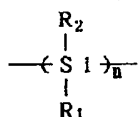
【解決手段】 少なくとも正孔注入電極、電子注入電極、及びこれらの電極間に形成された発光層から構成される発光素子において、発光層がポリシランで形成されている近紫外・紫外波長帯発光素子、ポリシランの例としては、一般式 $-(Si(R_1)(R_2))_n-$ (式中 n は1以上の整数、 R_1 、 R_2 は同一又は異なり、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基又は置換アリール基を示す) で表される化合物がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正孔注入電極、電子注入電極、及びこれらの電極間に形成された発光層から構成される発光素子において、発光層がポリシランで形成されていることを特徴とする近紫外・紫外波長帯発光素子。

【請求項2】 前記発光層が、下記一般式(化1)：

【化1】



(ただし、式中nは1以上の整数であり、 R_1 、 R_2 は独立に、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、又は置換アリール基を示す)で表されるポリシランで形成されていることを特徴とする請求項1に記載の近紫外・紫外波長帯発光素子。

【請求項3】 前記ポリシラン中のアルキル基が、一般式 C_mH_{2m+1} (式中mは1~12の整数である)で表される基である請求項2に記載の近紫外・紫外波長帯発光素子。

【請求項4】 前記ポリシラン中のアリール基がフェニル基である請求項2に記載の近紫外・紫外波長帯発光素子。

【請求項5】 前記ポリシラン中のシクロアルキル基がシクロヘキシル基である請求項2に記載の近紫外・紫外波長帯発光素子。

【請求項6】 前記ポリシラン中の置換アリール基が、p-メトキシフェニル基、p-n-ブチルフェニル基、又はp-n-ブトキシフェニル基である請求項2に記載の近紫外・紫外波長帯発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な短波長発光素子に関し、更に詳しくは、近紫外波長帯若しくは紫外波長帯の発光を呈する小型発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の情報量の飛躍的増大に伴い、光ディスクの高密度化を目的として小型短波長光源の開発が活発に行われている。これは、光ディスクの記憶容量が書き込み用光源の波長の2乗に反比例して増加するためである。特にハイビジョン(HDTV)の録画再生には、現在の数倍以上の記憶密度が必要となり、これを可能にする430nm以下の発光波長を有する小型短波長光源に対するニーズは大きい。そこで現在は、II-VI族(例えば、エレクトロニクス・レターズ(Electronics Letters)、第29巻、第2192頁及び第2194頁(1993))、又はIII-V族(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)、第64巻、第1687頁(1994))の化合物半導体を用いたり、導波路型(例えば、アプライド・フィジ

クス・レターズ、第62巻、第435頁(1993))やバルク型(例えば、エレクトロニクス・レターズ、第30巻、第894頁(1994))の第2高調波発生(SHG)素子による波長変換等の方法により、短波長発光素子の実用化又は研究がなされている。しかし、II-VI族を用いた場合には、ワイドギャップになるほどp型ドーピングが難しくなるため、実質的に波長が500nm以上に限られたり(レーザー研究、第23巻、第487頁(1995))、III-V族では更に短い波長での発光が期待できるものの、それでも370nmに限界があると予想されたり(レーザー研究、第23巻、第487頁(1995))、またSHG素子の場合には構造が複雑・大型化するなどの欠点を有していた。また、これらの発光素子では、コストの高さ、作製プロセスの複雑さ、原料として毒性物質を使用する必要があることなどの環境面での問題点に加え、現在の社会を支えているシリコン半導体と一体化した新素子の開発が行いにくいなどの欠点を有していた。そのため、近年ホーラスシリコンなどのシリコンをベースとした物質(例えば、固体物理、第30巻、第970頁(1995))や、有機物質(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ、第51巻、第913頁(1987)、及びネイチャー(Nature)、第347巻、第539頁(1990))を用いた電界発光素子の開発が盛んに行われるようになった。ホーラスシリコンの場合には、シリコン微結晶のサイズを変化させることにより、赤から青までの発光色が得られている。しかし、この場合発光波長が短いほどサイズの小さいシリコン微結晶を作製することが必要であるため、青色の発光波長を有する素子の場合、作製が非常に困難であったり、またサイズが小さいほど素子の表面積が大きくなるため酸化等の劣化を受けやすく、発光色が経時変化を起こすなどの問題点を含んでいた(例えば、固体物理、第30巻、第970頁(1995))。ホーラスシリコンを用いて近紫外若しくは紫外波長域の発光素子を実現するためには、更にシリコン微結晶のサイズを小さくする必要があるため、上記問題点は更に深刻である。

【0003】一方、有機物質を用いた場合には、有機低分子材料の多層蒸着薄膜(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ、第51巻、第913頁(1987))や、共役高分子薄膜(例えば、ネイチャー、第347巻、第539頁(1990))を用いて駆動電圧の低い、青色から赤色までの多色発光が可能な電界発光素子が報告されている。低分子有機物質には、種々の色の蛍光を発する色素が存在するので、発光層としてこれらの色素を使用すれば、原理的にはどのような色の発光を示す有機EL素子でも構成することは可能なはずである。また共役高分子の場合には、 π -電子の共役によりそのバンドギャップや励起子レベルが決定されるので、共役長の制御により原理的にはどのような色の発光を示

す素子でも構成することは可能なはずである。しかし、これらの低分子色素や π -共役高分子の場合、より短い波長の光を出そうとすると、吸収波長あるいはバンドギャップを大きくする必要があるが、この場合電極や他の有機物層からの電子や正孔の注入が非常に困難であったり、また注入されたキャリアの輸送特性が劣悪であるなどの欠点を有していた。

【0004】

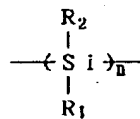
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の発光素子では非常に困難であった近紫外若しくは紫外波長帯の発光を呈する小型発光素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明が提供する手段は、少なくとも正孔注入電極、電子注入電極、及びこれらの電極間に形成された発光層から構成される発光素子において、発光層がポリシランで形成されていることを特徴とする。また、更に上記発光層が、下記一般式(化1)：

【0006】

【化1】



【0007】(ただし、式中nは1以上の整数であり、 R_1 、 R_2 は独立に、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、又は置換アリール基を示す)で表されるポリシランで形成されていることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明で使用する、前記一般式(化1)で表されるポリシラン中のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基(C_mH_{2m+1} 、($m=1\sim12$))等、アリール基の例としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基等、シクロアルキル基の例としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等、置換アリール基の例としては、o, m, p-メチルフェニル基、o, m, p-メトキシフェニル基、o, m, p-エチルフェニル基、o, m, p-エトキシフェニル基、o, m, p-プロピルフェニル基、o, m, p-プロポキシフェニル基、o, m, p-ブチルフェニル基、o, m, p-ブトキシフェニル基、o, m, p-ペンチルフェニル基、o, m, p-ペンチルオキシフェニル基、o, m, p-ヘキシルフェニル基、o, m, p-ヘキシルオキシフェニル基等が挙げられる。

【0009】近紫外若しくは紫外帯の発光素子を実現す

るためには、発光層に用いる物質が広いバンドギャップを有すること、若しくは発光波長に対応するエネルギーに励起子準位や局在準位が存在すること、また同時に電極からこの発光層に効率よくキャリアを注入することが必要である。一方、コスト、作製プロセス、信頼性、対環境性、更には現行のシリコン半導体との整合性などを考慮すると、シリコンをベースとする発光素子を実現できればそのメリットは非常に大きいと推定される。本発明者は、これらの推定に則り、シリコンをベースとする様々な物質や、近紫外若しくは紫外波長帯に吸収を有する様々な有機低分子物質や共役高分子を用いて電界発光素子を作製し、その電流-電圧-電界発光強度特性や電界発光スペクトルなどの基本素子特性を評価することを試みた。その結果、シリコンをベースとし、近紫外若しくは紫外波長帯に強い吸収と発光を有し、更に高分子骨格に非局在化した σ -共役により有機物質の中では良好な正孔輸送特性を有するポリシランを発光層に用いた場合に、電極から注入されたキャリアの再結合により生成したポリシラン骨格に非局在化した擬一次元的な励起子からの発光に基づく近紫外若しくは紫外波長域の発光素子を実現することができた。

【0010】以下に本発明を図面を参照しつつ説明する。本発明の発光素子は、図1に示すように、透明基板1上に正孔注入電極2、発光層3、電子注入電極4が順に積層された構造を有している。透明基板1としては、紫外光までできるだけ透過するものが望ましく、例えば石英、透明サファイアなどが挙げられる。正孔注入電極2としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物、及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、金、白金などの金属、ITO、 SnO_2 、 ZnO 、 CuI などの誘電性を有した透明材料又は半透明材料が挙げられる。これらの正孔注入電極は、これらの電極用物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下、好ましくは10~20 Ω/\square が望ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1 μm 、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0011】一方、電子注入電極4としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物、及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウム、インジウム、イットリウムのほか、ラセオジウム、ユーロピウム、エルビウム、ネオジウム、イッテルビウム、サマリウムなどの希土類金属、及びこれらの金属の

合金などが挙げられる。これらの電子注入電極は、これらの電極用物質を真空蒸着法あるいはスパッタリング法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が望ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1mm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。なお、本発明の発光素子においては、該正孔注入電極又は電子注入電極のいずれか一方が、透明又は半透明であることが、発光の効率的な透過の観点から好都合である。

【0012】また発光層3はポリシランで形成されている。発光層に用いられるポリシランは、これまでに様々な骨格構造あるいは置換基を有するものが報告されており（例えば、ケミカル・レビューズ（Chemical Reviews）、第89巻、第1359頁（1989））、透明性と成膜性に優れていれば何でも良いが、既に例示した置換基として特に望ましいのは、炭素数が1~12のアルキル基、フェニル基等のアリール基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、p-メトキシフェニル基、p-n-ブチルフェニル基、p-n-ブトキシフェニル基等の置換アリール基である。これらのポリシランは、単独で利用できるほか、2種類以上の混合物として使用することもできる。このポリシランからなる発光層は、正孔注入電極の上に通常50~300nm、より好ましくは50~150nmの厚さでスピンコーティング、ドクタ

ーブレードコーティング、ディップコーティングなどの方法により積層される。

【0013】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0014】実施例1

既報の方法により、表1に示す各種ポリシランを合成した（ジャーナル・オブ・オーガノメタリック・ケミストリー（Journal of Organometallic Chemistry）、第300巻、第327頁（1986）、及びケミカル・レビューズ、第89巻、第1359頁（1989）とその引用文献）。これらのポリシランについて、溶液中の吸収・蛍光極大波長及び蛍光量子収率を表1にまとめた。また、一例としてトルエン溶液（濃度：1.5wt%）からのスピンコート（1000rpm、30秒）により石英基板上に作製した厚さ120nmのポリメチルフェニルシラン（以下、PhMePSと略記する）膜の吸収スペクトルと発光スペクトル（励起波長：300nm）を図2に示す。なお、図2において、左縦軸は吸収強度、右縦軸は発光強度、横軸は波長（nm）を示す。図2に示したスペクトルにより、PhMePS膜は333nmに強い吸収を示し、また353nmに強い発光を示すことが解った。

【0015】

【表1】

略 称	R ₁	R ₂	溶 媒	吸収極大波長(nm)	蛍光極大波長(nm)	蛍光量子収率
PrMePS	n-プロピル基	メチル基	ヘキサン	307	341	0.74
HexMePS	n-ヘキシル基	メチル基	ヘキサン	306	336	0.63
DodeMePS	n-ドデシル基	メチル基	ヘキサン	310	338	0.68
c-HexMePS	シクロヘキシル基	メチル基	ヘキサン	315	345	0.44
PhMePS	フェニル基	メチル基	トルエン	337	353	0.26
p-MeOPhMePS	p-メトキシフェニル基	メチル基	THF	345	361	0.52
(p-n-BuPh) ₂ PS	p-n-ブチルフェニル基	p-n-ブチルフェニル基	シクロヘキサン	388	401	0.52
(p-n-BuOPh) ₂ PS	p-n-ブトキシフェニル基	p-n-ブトキシフェニル基	3-メチルペンタン	325	414	0.62

THF：テトラヒドロフラン

【0016】実施例2

石英基板上にITOを厚さ100nmで形成したものを正孔注入電極とした。この基板を界面活性剤中で10分間超音波洗浄を行い、よくイオン交換水で洗浄した後、順にアセトン、イソプロピルアルコール中でそれぞれ20分間超音波洗浄を行った。この基板を真空中、473Kで約2時間乾燥後、そのまま室温まで冷却し、直ちに

表1に示した各種ポリシランの薄膜（厚さ：約90nm）をトルエン溶液（1wt%）からのスピンコート（1500rpm、30秒）により作製した。これらのサンプルを真空蒸着装置内に装着し、真空度 4×10^{-6} Torr、蒸着速度0.3nm/sで電子注入用A1電極を150nm作製した。以下では、これらの素子を表1に示したポリシランの順に素子1~8と呼ぶ。

【0017】実施例3

素子1～8をヘリウムガス雰囲気下の試料室に入れ、ソースメジャーユニットと光電子増倍管を用いて電流-電圧-電界発光(EL)強度特性を測定したところ、室温～液体ヘリウム温度の温度範囲において、電流-電圧特性はダイオード特性(整流比： $\sim 10^4$)を示し、また、

室温では順方向バイアス印加時に発光閾電圧6～15VでEL発光が観測された。ELの発光強度及び発光閾電圧は温度に依存した。表2に室温における素子1～8のEL発光閾電圧と相対的なEL強度をまとめた。

【0018】

【表2】

表 2

素子名	発 光 層	EL閾電圧 (V)	相対的なEL強度
素子1	PrMePS	15	0.4
素子2	HexMePS	15	0.3
素子3	DodeMePS	13	0.7
素子4	c-HexMePS	12	0.6
素子5	PhMePS	9	1.0
素子6	p-MeOPhMePS	13	0.8
素子7	(p-n-BuPh), PS	10	0.8
素子8	(p-n-BuOPh), PS	11	0.9

【0019】実施例4

素子1～8をヘリウムクライオスタットに入れ、分光器と液体窒素冷却CCD検出器を用い、室温～液体ヘリウム温度の温度範囲についてELスペクトルを測定したところ、すべての素子においてシャープな近紫外帯の発光帯とブロードな可視発光帯からなるELが観測された。表3に素子1～8におけるELの近紫外帯の発光極大波

長を、また図3に239Kにおける素子5のELスペクトルを示す。なお、図3において、縦軸はEL強度、横軸は波長(nm)を示す。表1との比較により、近紫外帯のELスペクトルは、ポリシラン主鎖に非局在化した励起子に基づくことが解った。

【0020】

【表3】

表 3

素子名	発 光 層	EL極大波長 (nm)
素子1	PrMePS	342
素子2	HexMePS	335
素子3	DodeMePS	337
素子4	c-HexMePS	345
素子5	PhMePS	353
素子6	p-MeOPhMePS	360
素子7	(p-n-BuPh), PS	400
素子8	(p-n-BuOPh), PS	415

【0021】実施例5

素子5の石英基板に密着してバンドパスフィルターUG1(中心透過波長:355nm,透過幅:55nm,中心波長透過率:54.5%)を設置した。更にレーザー色素であるクマリン510を分散したポリスチレン膜(クマリン510濃度:1wt%,厚さ:0.1mm)を設置した。これをクライオスタット中で116Kまで冷却し、電流密度25mA/cm²、駆動電圧110Vで素子を発光させ、そのスペクトルを実施例4と同様な装置で測定したところ図4のようなスペクトルが得られ

た。なお、図4において、縦軸は発光強度、横軸は波長(nm)を示す。また、図4中の符号5はA1電極、6はPMPs膜、7はITO電極、8は石英基板、9はバンドパスフィルター(UG1)、10はクマリン510分散ポリスチレン膜を意味する。

【0022】測定されたスペクトルは、素子5の近紫外発光帯が透過したものと、この近紫外帯に励起されたクマリン510の発光帯が観測された。図4にはクマリン510の吸収スペクトルも示すが、クマリン510は350nm付近には顕著な吸収を示さないにもかかわら

ず、クマリン510の発光帯が観測されたことになる。以上の結果から、素子5が近紫外帯の励起光源として使用することができることが解った。

【0023】実施例6

直径75mmφのMgターゲット上にAg板(大きさ: 5mm×5mm)を均等になるように配置し(枚数: 0~16枚)、バックグラウンド真空度: $<2 \times 10^{-6}$ Torr、Ar圧: 4mTorr、パワー: 2.7mW/cm²、平均製膜速度0.4nm/sの条件で、マグネトロンスパッタリング装置を用いてMg:Ag合金膜を作製し、ターゲット表面積をAgが占める割合(%)に対する合金膜中のAg濃度(原子%)の関係を調べた。ここで合金膜中のAg濃度は、ICP(誘導結合プラズマ)発光分析及び蛍光X線分析によって決定した。その結果、ターゲットの表面積をAgが占める割合を0~9.09%の間で変化させることにより、合金膜中のAg濃度をほぼ直線的に0~26.6%の間で変化させることができることが解った。

【0024】実施例7

実施例2と同様な方法で石英基板上的ITO電極上に作製した各種ポリシラン膜(厚さ: 90nm)を実施例6

のマグネトロンスパッタリング装置に設置した。次に、直径75mmφのMgターゲット上にAg板(大きさ: 5mm×5mm)を4枚均等に載せ、実施例6と同様な条件で電子注入用のMg:Ag合金膜(Ag濃度: 約10原子%)を厚さ200nm作製した。以下では、これらの素子を表1に示したポリシランの順に素子9~16と呼ぶ。

【0025】実施例8

素子9~16を実施例2及び3と同様な方法を用いて室温~液体ヘリウム温度の温度範囲で電流-電圧-EL強度特性とELスペクトルを測定した。ELの発光強度及び発光閾電圧は温度に依存した。表4に室温における素子9~16のEL発光閾電圧及び相対的なEL強度をまとめた。素子9~16のEL発光閾電圧は素子1~6と比較して2~3V低く、またEL強度は素子1~6よりも10~100倍大きかった。また、素子9~16のELスペクトルは素子1~8と同様、ポリシラン骨格からのシャープな近紫外発光帯とブロードな可視領域の発光帯からなることが解った。

【0026】

【表4】

表 4

素子名	発 光 層	EL閾電圧 (V)	相対的なEL強度
素子9	PrMePS	13	0.5
素子10	HexMePS	13	0.4
素子11	DodeMePS	11	0.7
素子12	c-HexMePS	10	0.7
素子13	PhMePS	6	1.0
素子14	p-MeOPhMePS	10	0.7
素子15	(p-n-BuPh) ₂ PS	9	0.8
素子16	(p-n-BuOPh) ₂ PS	9	0.8

【0027】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば発光層に用いたポリシランからの近紫外域の発光を得ることが可能になるので、近紫外若しくは紫外波長帯の小型発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の構成図である。

【図2】本発明で作製したPhMePS膜の吸収及び発光スペクトルの一例を示す図である。

【図3】本発明で作製した発光素子(素子5)の239

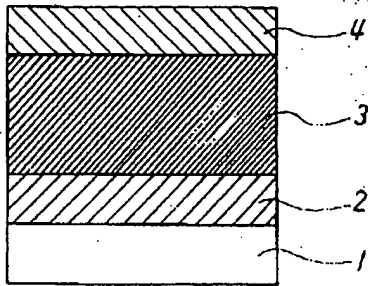
KにおけるELスペクトルを示す図である。

【図4】本発明で作製した発光素子(素子7)を近紫外帯の励起光源として用い、ポリスチレン中に分散したクマリン510を励起した場合に得られたスペクトルを示す図である。

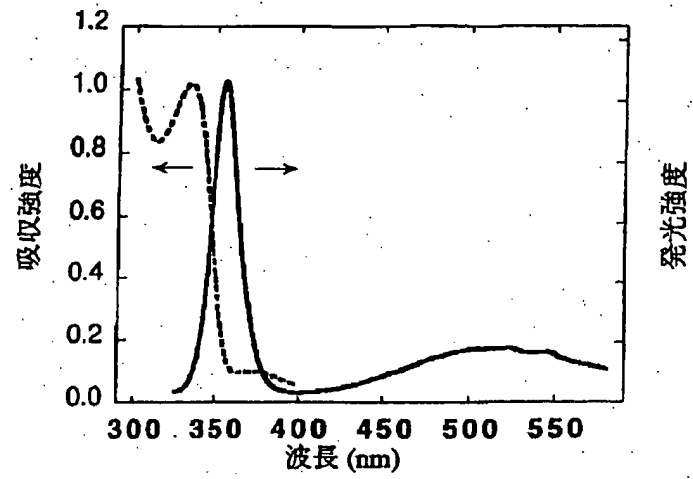
【符号の説明】

1: 透明基板、2: 正孔注入電極、3: 発光層、4: 電子注入電極、5: Al電極、6: PMPS膜、7: ITO電極、8: 石英基板、9: バンドパスフィルター(UG1)、10: クマリン510分散ポリスチレン膜

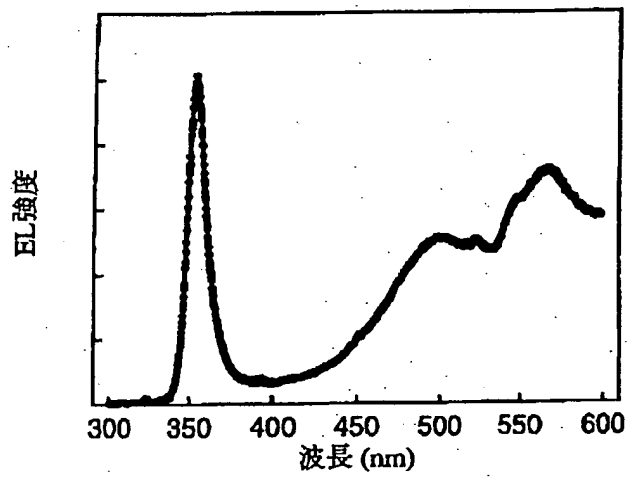
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

